



### MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】  
公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]  
Laid-open Kokai Patent (A)

(11) 【公開番号】  
特開平 11-28797

(11)[KOKAI NUMBER]  
Unexamined Japanese Patent Heisei 11-28797

(43) 【公開日】  
平成 11 年 (1999) 2 月 2 日 February 2, Heisei 11 (1999. 2.2)

(54) 【発明の名称】  
抗菌、防かび性熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物、及びその製造方法

(54)[TITLE OF THE INVENTION]  
Anti-microbe, a fungicidal thermoplastic-polyurethane-resin molding, and its manufacturing method

(51) 【国際特許分類第 6 版】  
B32B 27/40  
C08J 7/04 CFF  
C08K 5/16

(51)[IPC INT. CL. 6]  
B32B 27/40  
C08J 7/04 CFF  
C08K 5/16

C08L 75/04

C08L 75/04

【F I】  
B32B 27/40  
C08J 7/04 CFF B  
C08K 5/16  
C08L 75/04

[FI]  
B32B 27/40  
C08J 7/04 CFF B  
C08K 5/16  
C08L 75/04

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 2

[NUMBER OF CLAIMS] 2

【出願形態】 F D

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 6

[NUMBER OF PAGES] 6

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平 9-197780

Japanese Patent Application Heisei 9-197780

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成 9 年 (1997) 7 月 8 日

July 8, Heisei 9 (1997. 7.8)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

592016821

592016821

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

日本ミラクトラン株式会社

Miractran, Inc.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

高橋 博文

Takahashi Hirofumi

【住所又は居所】

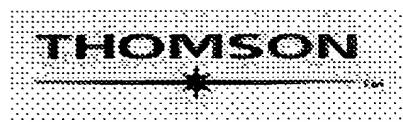
[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]



菊池 章夫

Kikuchi Akio

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

山岸 昭重

Yamagishi Akishige

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

岡▲崎▼ 秀雄

Hideo Okazaki

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

抗菌、防かび性に優れた高伸張ポリウレタン被膜を設けた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物、及びその製造方法を提供する。

[SUBJECT OF THE INVENTION]

It provides the thermoplastic-polyurethane-resin molding which provided the high extension polyurethane coating film excellent in anti-microbe and anti-mold property, and its manufacturing method.

【解決手段】

熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物の表面に、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成した、抗菌、防かび性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物、及

[PROBLEM TO BE SOLVED]

They are the thermoplastic-polyurethane-resin molding excellent in anti-microbe and anti-mold property in which it formed the anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film on the surface of a thermoplastic- polyurethane-

びその製造方法である。抗菌、防かび性ポリウレタン被膜は、100%引張応力20～200kgf/cm<sup>2</sup>かつ伸び300～1000%のフィルム特性を有するポリウレタン樹脂と、抗菌剤及び／又は防かび剤とからなる。

resin molding, and its manufacturing method. An anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film is made up of a polyurethane resin which has the film property of 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup> and 300 to 1000% elongation, and antibacteria agent and/or a fungicide.

#### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物の表面に、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成してなる抗菌、防かび性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物であつて、

前記抗菌、防かび性ポリウレタン被膜が、100%引張応力20～200kgf/cm<sup>2</sup>かつ伸び300～1000%のフィルム特性を有するポリウレタン樹脂と、抗菌剤及び／又は防かび剤とからなること、を特徴とする前記抗菌、防かび性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物。

#### 【CLAIMS】

##### 【CLAIM 1】

It is a thermoplastic-polyurethane-resin molding excellent in the anti-microbe and the fungicidal property which form an anti-microbe and fungicidal-property polyurethane coating film on the surface of a thermoplastic-polyurethane-resin molding, and of which said anti-microbe and fungicidal-property polyurethane coating film is made up of a polyurethane resin which has the film property of 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup> and elongation 300 to 1000%, and antibacteria agent and/or a fungicide.

The thermoplastic-polyurethane-resin molding excellent in said anti-microbe and anti-mold property characterized by the above-mentioned.

##### 【請求項 2】

請求項1に記載の抗菌、防かび性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物の製造方法であつて、

熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物の表面に、100%引張応力

##### 【CLAIM 2】

It is the manufacturing method of a thermoplastic-polyurethane-resin molding excellent in the anti-microbe and anti-mold property of Claim 1, comprised such that on the surface of a thermoplastic-polyurethane-resin molding, it applies and stiffens the polyurethane

20～200 kgf/cm<sup>2</sup> かつ伸び300～1000%のフィルム特性を有するポリウレタン樹脂と、抗菌剤及び／又は防かび剤とを含有するポリウレタン塗料を塗布し硬化させて、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成すること、を特徴とする前記製造方法。

coating containing the polyurethane resin which has 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup> and the film property of 300 to 1000% of elongation, and antibacteria agent and/or a fungicide, it forms an anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film.

Said manufacturing method characterized by the above-mentioned.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌、防かび性の高伸張ポリウレタン被膜を設けた熱可塑性ポリウレタン樹脂成形物、及びその製造方法に関する。

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

With this invention, it is related with the thermoplastic-polyurethane-resin molding which provided the high extension polyurethane coating film of anti-microbe and a fungicidal property, and its manufacturing method.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

従来、熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下、TPUという。）成形物に抗菌、防かび性を付与する最も一般的な方法としては、TPU成形物のベース樹脂に抗菌、防かび剤を溶融混合して含有させて成形する方法や、塗料の中に抗菌、防かび剤を含有させTPU成形物に塗布する方法が知られている。

[PRIOR ART]

The method of letting a thermoplastic-polyurethane-resin (henceforth TPU) molding melt-mix and contain anti-microbe and a fungicide as most general method of providing anti-microbe and anti-mold property at the base resin of a TPU molding formerly, and forming and the method of letting contain anti-microbe and a fungicide in a paint, and applying to a TPU molding are recognized.

## 【0003】

## [0003]

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のTPUに抗菌、防かび剤を溶融混合して含有させる方法では、溶融混合時の熱履歴が避けられず、抗菌、防かび剤が熱分解しその性能が低下したり、あるいは抗菌、防かび剤によって、TPUの特性が損なわれ、充分な性能が得られないなどの問題があった。また、従来の塗料の中に抗菌、防かび剤を含有させる方法では、塗膜が柔軟性に乏しく、柔らかい成形品に塗布した場合には、クラックが入りやすいなどの問題があり、TPUのようなゴム弹性体用の塗料としては不十分であった。本発明は、このような従来公知技術の問題点を解決して、抗菌、防かび性に優れた高伸張ポリウレタン被膜を設けたTPU成形物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## [PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

However, by the method of letting TPU of the past melt-mixing and containing anti-microbe and a fungicide, the heat history at the time of a melt-mix is not avoided, but an anti-microbe and anti-mold agent thermally decomposes, the capability declines, or the property of TPU is impaired by anti-microbe and a fungicide, there existed problems such as that sufficient capability is not obtained.

Moreover, by the method of containing anti-microbe and a fungicide in the paint of the past, a coating film is lacking in a flexibility, and when it applies to a soft formed product, there exist problems, like a crack enters easily.

As a paint for the rubber elasticity bodies like TPU, it was inadequate.

This invention solves the problem of such a past well-known technique, it aims at providing the TPU molding which provided the high extension polyurethane coating film excellent in anti-microbe and anti-mold property, and its manufacturing method.

## 【0004】

## [0004]

## 【課題を解決するための手段】

## [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

本発明者らは鋭意研究した結果、特定のポリウレタン塗料に抗菌剤などを含有させ、塗布することにより、優れた抗菌、防

The present inventors did earnest research.

As a result, it lets a specific polyurethane coating contain antibacteria agent etc.

By applying, it finds out that the TPU molding

かび性と諸物性を有する T P U which has the outstanding anti-microbe and 成形物が得られることを見いだ anti-mold property and various properties is し、本発明を完成するに至った。 acquired, and came to perfect this invention.

## 【0005】

即ち、本発明は、T P U成形物の表面に、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成してなる抗菌、防かび性に優れたT P U成形物であって、前記抗菌、防かび性ポリウレタン被膜が、100%引張応力20～200 kg f / cm<sup>2</sup>かつ伸び300～1000%のフィルム特性を有するポリウレタン樹脂と、抗菌剤及び／又は防かび剤とからなること、を特徴とする前記抗菌、防かび性に優れたT P U成形物である。

## [0005]

That is, this invention is the TPU molding excellent in the anti-microbe and anti-mold property which forms an anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film in the surface of a TPU molding, comprised such that said anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film is made up of a polyurethane resin which has the film property of 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup> and 300 to 1000% of elongation, and antibacteria agent and/or a fungicide.

It is the TPU molding excellent in said anti-microbe and anti-mold property characterized by the above-mentioned.

## 【0006】

また本発明は、前記の抗菌、防かび性に優れたT P U成形物の製造方法であって、T P U成形物の表面に、100%引張応力20～200 kg f / cm<sup>2</sup>かつ伸び300～1000%のフィルム特性を有するポリウレタン樹脂と、抗菌剤及び／又は防かび剤とを含有するポリウレタン塗料を塗布し硬化させて、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成することを特徴とする。

## [0006]

Moreover, this invention is the manufacturing method of a TPU molding excellent in the above-mentioned anti-microbe and anti-mold property, comprised such that it lets the surface of a TPU molding apply and harden the polyurethane coating containing the polyurethane resin which has 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup> and the film property of 300 to 1000% of elongation, and antibacteria agent and/or a fungicide.

It is characterized by forming an anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film.

## 【0007】

## [0007]

## 【発明の実施の形態】

本発明に用いられる抗菌剤、防かび剤は、一般に市販されているもの、有機系では例えば、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール(TBZ)、2-(メトキシカルボニル)ベンツイミダゾール、2-(ベンツイミダゾール)カルバミン酸メチルなどのイミダゾール系、1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オノン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オノンなどのチアゾール系、2, 3, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリルなどのニトリル系、N-(フルオロジクロロメチルチオ)タルイミド、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチル)チオ-N'-(フェニルスルファミド)などのハロアルキルチオ系、ピリジン系、トリアジン系、プロム系、4級アンモニウム塩系、及び環状窒素系の化合物を挙げることができる。無機系では例えば、銀イオン、銅イオン、鉄イオンなどの重金属イオンをリン酸カルシウム、ゼオライト、磷酸ジルコニアなどの固体に固定させたものを挙げができる。これらの抗菌剤、防かび剤は単独でも、あるいは2種以上の混合物として使用することもできる。

## [EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Generally the antibacteria agent and fungicide which are used for this invention are marketed, with an organic type, for example, 2-(4-thiazolyl) benz imidazole (TBZ), 2-(methoxycarbonyl) benz imidazole, imidazole groups, such as 2-(benz imidazole) urethane, thiazole groups, such as 1,2- benz iso thiazoline -3- ON, 2-n-octyl- 4-iso thiazoline -3- ON, nitrile groups, such as 2,3,5,6-tetrachloro- iso phthalonitrile, haloalkyl thio groups, such as N-(fluoro dichloro methylthio) phthalimide and N,N-dimethyl N'-(dichloro fluoromethyl) thio- N'-phenyl sulfamide, compound of pyridine group, triazine group, brom group, quaternary-ammonium-salt group, and annular nitrogen group, it can mention these.

In inorganic type, it can mention what fixed heavy metal ions, such as silver ion, copper ion, and iron ion, to carriers, such as calcium phosphate, zeolite, and zirconium phosphate. Even if by itself, it can also use these antibacteria agent and fungicide in mixture of 2 or more types.

## 【0008】

本発明において、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成するためのポリウレタン樹脂(以下、塗料用ポリウレタン樹脂という。)は、100%引張応力が20~200kgf/cm<sup>2</sup>であって伸びが300~1000%のフィルム特性を有するものである。100%引張応力が20kgf/cm<sup>2</sup>未満の塗料用ポリウレタン樹脂は柔らかすぎて被膜として実用的でなく、200kgf/cm<sup>2</sup>を越えるものは硬すぎてTPUの風合いを損ねるので好ましくない。また、伸びが300%未満の塗料用ポリウレタン樹脂は、TPUの伸びに被膜が追随できず好ましくない。1000%を超えるものは、被膜が軟弱になり好ましくない。

## [0008]

In this invention, polyurethane resin for forming anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film (henceforth polyurethane resin for paints) is 100% modulus 20-200 kgf/cm<sup>2</sup>, and it has the film property of 300 to 1000% elongation. Polyurethane resin for paints of under 20 kgf/cm<sup>2</sup> has too soft 100% modulus, it is not practical as a coating film, and what exceeds 200kgf/cm<sup>2</sup> is too hard, and since touch of TPU is spoiled, it is not desirable. Moreover, polyurethane resin for paints whose elongation is 300 % less cannot follow coating film in footsteps of elongation of TPU, and is not desirable. One exceeding 1000%, coating film becomes weak and is not desirable.

## 【0009】

本発明に用いられる塗料用ポリウレタン樹脂は、通常、ポリオール、ポリイソシアネート、必要に応じて配合される数平均分子量500以下の活性水素化合物、及び場合によってこれらを希釈する溶媒や触媒から製造される。

## [0009]

Polyurethane resin for paints used for this invention is ordinarily manufactured from polyol, polyisocyanate, active hydrogen compound with a number average molecular weight of 500 or less mixed as required, and solvent and catalyst that dilute these by case.

## 【0010】

本発明における塗料用ポリウレタン樹脂の製造に用いられるポ

## [0010]

It exceeds number average molecular weight 500 which ordinarily has hydroxyl group at the

リオールとしては、通常、ポリイソシアネートの反応相手に用いられる末端に水酸基を有する数平均分子量500を越えるもの、好ましくは、数平均分子量1000～3000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの高分子ポリオールを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては、テトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、エチレンオキシドなどの重合生成物、あるいはこれらの共重合生成物、ポリエーテルのビニル単量体によるグラフト重合体などを挙げることができる。ポリエステルポリオール及びポリエステルアミドポリオールとしては、多価アルコール類と多価カルボン酸類とから、場合によりジアミン類又はアミノアルコール類を併用して、縮合反応により得られるものが挙げられる。この多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチルオクタンジオール、1,9-ノナン

terminal used for reaction companion of polyisocyanate as a polyol used for manufacture of polyurethane resin for paints in this invention, preferably, it can mention polymeric polyols, such as polyether polyol of number average molecular weight 1000-3000, polyester polyol, polyester amide polyol, polyether ester polyol, and polycarbonate polyol.

As polyether polyol, it can mention graft polymer by polymerization products, such as tetrahydrofuran, propylene oxide, and ethylene oxide, or these copolymerization products, and vinyl monomer of polyether etc.

As polyester polyol and a polyester amide polyol, from polyhydric alcohols and multivalent carboxylic acids, it uses diamine or amino alcohols together by case, and one obtained by condensing reaction is mentioned.

As these polyhydric alcohols, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4- butanediol, 1,6-hexanediol, 2-methyl propanediol, neopentyl glycol, 3-methyl -1,5- pentanediol, 2-methyl octane diol, 1, 9-nonanediol, 1,4- cyclohexane dimethanol, glycerol, and trimethylol propane are mentioned, for example.

As multivalent carboxylic acids, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, dimer acid, hydrogenation dimer acid, phthalic acid, phthalic-acid alkylesters, trimellitic acid, maleic acid, fumaric acid, and itaconic acid are mentioned, for example.

Moreover, one obtained by ring opening polymerization of cyclic ester, such as butyrolactone, valerolactone, and caprolactone, is also mentioned.

ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパンが挙げられる。多価カルボン酸類としては、例えば、琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸、フタル酸、フタル酸アルキルエステル類、トリメリット酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸が挙げられる。また、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンなどの環状エステル類の開環重合によって得られるものも挙げられる。ポリエーテルエステルポリオールは、上記ポリエステルポリオールを製造する際に使用する多価アルコール類の一部あるいは全部にポリエーテルポリオールを用いるほかは、ポリエステルポリオールと同じようにして得られるものが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどのジオール類と、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートあるいはエチレンカーボネートのような環状カーボネート類とのエステル交換反応によって得られるものが挙げられる。また、これらのポリオールの一部に不飽和基を導入したポリオールも挙げができる。これらのポリオールは、ポ

One obtained by polyether ester polyol using polyether polyol for a part or all of polyhydric alcohols that is used when manufacturing the above-mentioned polyester polyol, and also making it be the same as that of polyester polyol is mentioned.

As a polycarbonate polyol, one obtained by transesterification with diols, such as 1,6-hexanediol and 1,4-cyclohexane dimethanol, and annular carbonates like dialkyl carbonate, diaryl carbonate, or ethylene carbonate is mentioned, for example.

Moreover, it can also mention polyol which introduced unsaturated group into a part of these polyols.

It can use these polyols as a prepolymer which it lets react beforehand polyisocyanate and if needed with a number average molecular weight of 500 or less active hydrogen compound, and has hydroxyl group at the terminal.

リイソシアネート及び必要に応じ数平均分子量500以下の活性水素化合物とあらかじめ反応させて末端に水酸基を有するプレポリマーとして用いることができる。

## 【0011】

本発明における塗料用ポリウレタン樹脂の製造に用いられるポリイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、これらの異性体などの芳香族ジイソシアネート、また、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,1-2-ドデカンジイソシアネート、トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、また、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルナン-ジイソシアネートメチルなどの脂環式ジイソシアネートなどを挙げることができる。また、これらの化合物とトリメチロールプロパンのような活性水素基含有化合物との反応による

## [0011]

As polyisocyanate used for manufacture of polyurethane resin for paints in this invention, phenylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, naphthylene diisocyanate, aromatic diisocyanates, such as diphenylmethane diisocyanates and these isomers, moreover, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecane diisocyanate, aliphatic diisocyanates, such as trimethyl-hexamethylene diisocyanate, moreover, alicyclic diisocyanates, such as cyclohexane diisocyanate, di-cyclohexyl methanedi isocyanate, isophorone-diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, and norbornane-diisocyanate methyl etc. It can mention these. Moreover, it can mention polyisocyanate transformation body by reaction of isocyanate-group terminal compounds by reaction of these compounds and active-hydrogen group content compound like trimethylol propane, or these compounds, for example, isocyanurate formation reaction etc., etc. Moreover, it can also mention polyisocyanate which stabilized the part by block agent which

イソシアネート基末端化合物、あるいは、これらの化合物の反応、例えばイソシアヌレート化反応などによるポリイソシアネート変成体なども挙げることができる。また、メタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、アセト酢酸エチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、メチルエチルケトンオキシム、フェノール、クレゾールなどの活性水素を分子内に1個有するブロック剤でその一部を安定化したポリイソシアネートも挙げができる。

has one active hydrogen, such as methanol, n-butanol, benzyl alcohol, ethyl acetoacetate, ( $\epsilon$ -caprolactam, methyl ethyl ketone oxime, phenol, and cresol, in the molecule.

### 【0012】

本発明における塗料用ポリウレタン樹脂の製造に用いることのできる数平均分子量500以下の活性水素化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエトキシベンゼン、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、N-フェニルジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミンのエチレンオキシド、プロピレンオキシドの付加物、また、トリメチロールプロ

### [0012]

As with a number average molecular weight of 500 or less active hydrogen compound which can be used for manufacture of polyurethane resin for paints in this invention, ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,9-nanediol, bis-( $\beta$ )- hydroxy ethoxy benzene, 3-methyl-1,5-pentanediol, neopentyl glycol, N-phenyldiisopropanolamine, monoethanolamine, glycerol, trimethylol propane, ethylene oxide of ethylenediamine, unsaturated group containing glycol, such as addition product of propylene oxide and trimethylol-propane methacrylate, and maleic-acid bis (2-hydroxyethyl ester) etc. It can mention these.

パンメタアクリレート、マレイ  
ン酸ビス（2-ヒドロキシエチ  
ルエステル）などの不飽和基含  
有グリコールなどを挙げること  
ができる。

## 【0013】

本発明における塗料用ポリウレ  
タン樹脂の製造には、必要に応  
じて溶媒を使用することができ  
る。このような溶媒としては、  
例えば、酢酸エチル、酢酸ブチ  
ル、メチルエチルケトン、メチ  
ルイソブチルケトン、各種セル  
ソルブ、トルエン、キシレン、  
ジメチルホルムアミド、ジメチ  
ルスルホキシド、シクロヘキサ  
ノンが挙げられる。

## [0013]

It can use solvent for manufacture of  
polyurethane resin for paints in this invention as  
required.

As such solvent, ethyl acetate, butyl acetate,  
methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone,  
various Cellosolves, toluene, xylene,  
dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and  
cyclohexanone are mentioned, for example.

## 【0014】

本発明における塗料用ポリウレ  
タン樹脂の製造には溶媒の他に  
更に、必要に応じ触媒を使用す  
ることができる。このような触  
媒としては、例えば、トリエチ  
ルアミン、トリエチレンジアミ  
ン、N-メチルイミダゾール、  
N-エチルモルホリン、1, 8  
-ジアザビシクロ-5, 4, 0  
-ウンデセン-7 (DBU) な  
どのアミン類、酢酸カリ、スタ  
ナスオクトエート、ジブチルチ  
ンジラウレートなどの有機金属  
類、トリブチルfosfin、  
ホスフォレン、ホスフォレンオ  
キサイドなどのリン系化合物が

## [0014]

Furthermore, it can use catalyst other than  
solvent for manufacture of polyurethane resin  
for paints in this invention if needed.

As such a catalyst, for example, amines, such  
as triethylamine, triethylenediamine, N-methyl  
imidazole, N-ethyl morpholine, and 1,8-  
diazabicyclo -5,4,0-undecene- 7 (DBU),  
organometallic such as potassium acetate,  
stannous octoate, and dibutyl tin dilaurate,  
phosphorus group compounds, such as tributyl  
phosphine, phosphorane, and phosphorane  
oxide, are mentioned.

挙げられる。

【0015】

本発明における塗料用ポリウレタン樹脂は、ポリオール、ポリイソシアネート、及び必要に応じて数平均分子量500以下の活性水素化合物を、全活性水素基モル数に対するイソシアネート基モル数の比（R値）が好ましくは0.7～1.5、更に好ましくは0.9～1.3になるように配合して製造される。数平均分子量500以下の活性水素化合物を併用する場合は、活性水素化合物の活性水素基モル数に対するポリオールの活性水素基モル数の比（R'値）が好ましくは15以下になるように配合する。

[0015]

Polyurethane resin for paints in this invention, polyol, polyisocyanate, and As required

With a number average molecular weight of 500 or less active hydrogen compound, it mixes and manufactures so that ratio (R value) of isocyanate-group number-of-moles with respect to total active-hydrogen group number-of-moles may preferably become 0.7-1.5, and it may become 0.9-1.3 more preferably.

When using together with a number average molecular weight of 500 or less active hydrogen compound, it mixes so that ratio (R' value) of active-hydrogen group number-of-moles of polyol with respect to active-hydrogen group number-of-moles of active hydrogen compound may preferably become 15 or less.

【0016】

本発明におけるポリウレタン塗料は、前記塗料用ポリウレタン樹脂に抗菌剤及び／又は防かび剤を添加して調製することができる。抗菌剤及び／又は防かび剤は、塗料用ポリウレタン樹脂（固体分）に対して（単独又は混合して配合する場合のいずれも）それぞれ0.1～5.0重量%添加するのが好ましい。

[0016]

Polyurethane coating in this invention can add and prepare antibacteria agent and/or fungicide to said polyurethane resin for paints.

Antibacteria agent and/or fungicide, in contrast to polyurethane resin for paints (solid content) (Also any in case of mixing individually or in mixture)

It is desirable that with this each adds 0.1 to 5.0 weight%.

【0017】

本発明におけるポリウレタン塗料は、必要に応じて、例えば、

[0017]

Polyurethane coating in this invention can add 1 to 20 weight-parts of isocyanate-group terminal

ポリイソシアネートのイソシアヌレート化反応などによるイソシアネート基末端化合物を塗料用ポリウレタン樹脂100重量部に対して1～20重量部添加することができる。この場合、必要に応じてトリエチレンジアミン、ジブチルチジラウレートなどの触媒を添加することができる。

**【0018】**

本発明におけるポリウレタン塗料には前記溶媒の他に更に、種々の添加剤、例えば、シリカ、タルク、クレーなどの充填剤；エロジルなどのチキソトロピ一剤；シリコーン、フッ素樹脂系のレベリング剤や消泡剤；着色剤などを添加して使用することもできる。

**【0019】**

本発明におけるポリウレタン塗料は、1液型あるいは2液型として塗装することができる。塗装方法としては、スプレー法、はけ塗り法、どぶ漬け法、静電塗装法などが採用できる。

**【0020】**

本発明において、抗菌、防かび性ポリウレタン被膜を形成するためのTPU成形物は、一般に用いられるTPUを射出成形法、押出成形法などの一般的な

compounds by isocyanurate formation reaction of polyisocyanate etc. to 100 weight-parts of polyurethane resins for paints as required.

In this case, it can add catalyst of triethylenediamine, dibutyl tin dilaurate, etc. as required.

**[0018]**

Fillers, such as still more various additive agent besides said solvent to polyurethane coating in this invention, for example, silica, talc, and clay; Thixotropy agents, such as aerogel; Leveling agent and antifoamer of silicone fluorine resin-based;

It can also use it, being able to add tinction etc.

**[0019]**

It can coat polyurethane coating in this invention as one liquid type or two liquid types. As a coating method, spray method, brush-coating method, immersion-coating method, electrostatic spray painting, etc. are employable.

**[0020]**

In this invention, TPU molding for forming anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film is acquired by forming TPU generally used by general method, such as injection-moulding method and extrusion

方法によって成形して得られる。このTPU成形物は、例えば、シート状、フィルム状、ベルト状、チューブ状で形状の制限はない。このTPU成形物は被膜を形成する前に成形物の表面を脱脂などで清浄にすることが望ましい。このTPU成形物の表面には、例えば、ポリウレタン塗料を塗布し硬化させて被膜を形成させるが、塗布後、加熱などにより被膜の硬化を促進させてもよい。本発明のTPU成形物は、成形物の全ての表面にポリウレタン塗料の被膜を均一に形成させるのが好ましく、形成させる被膜の厚さは10～1000ミクロンであることが好ましい。

### 【0021】

#### 【実施例】

本発明について、実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。実施例及び比較例において、引張応力及び伸びの表示を除いて、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

### 【0022】

#### 実施例1

容量1.5リットルのボールミ

method.

This TPU molding does not have limitation of shape at sheet state, film state, the form of a belt, and the form of a tube, for example.

Before this TPU molding forms coating film, it is desirable to make surface of molding cleaning by degreasing etc.

It lets surface of this TPU molding apply and harden polyurethane coating, and forms coating film in it, for example.

However, it is sufficient to promote hardening of coating film by heat etc. after application.

TPU molding of this invention, on all surfaces of molding, it is desirable to form coating film of polyurethane coating uniformly, as for thickness of coating film to form, it is desirable that it is 10 - 1000 microns.

### [0021]

#### 【EXAMPLES】

Example and Comparative Example demonstrate this invention in greater detail.

This invention is not limited at all by these.

In Example and Comparative Example, it excludes display of modulus and elongation, it each means "weight-part" and "weight%" "part" and "%."

### [0022]

#### Example 1

It is Nippolan 5196 (Nippon-Polyurethane

ルに塗料用ポリウレタン樹脂としてニッポラン5196（日本ポリウレタン工業株式会社製：フィルム特性が100%引張応力65kgf/cm<sup>2</sup>、伸び450%、固体分30%）を350部、抗菌剤としてアパサイダーAK（株式会社サンギ製）を0.5部（樹脂固体分に対して0.5%）、防かび剤としてサンアイゾール100（三愛石油株式会社製）を0.5部（樹脂固体分に対して0.5%）、メチルエチルケトン（MEK）300部を仕込み、回転数60～90rpmで48時間処理し、ポリウレタン塗料を650g得た。このポリウレタン塗料の固体分は16%、溶液粘度は120cp/25℃である。このポリウレタン塗料を予め成形しておいたTPU（日本ミラクトラン株式会社製E590PNAT）シート（50×50×2mm）及び試験片JIS3号ダンベルにディッピングによって塗布し、風乾30分後、80℃で10分間熱処理して、15～40ミクロンの被膜を形成した。被膜を形成した試験片について、抗菌試験、防かび試験及び引張試験を行った。その結果を表1に示す。

〔抗菌試験方法〕抗菌加工製品の抗菌力試験方法I「フィルム密着法」（銀等無機抗菌剤研究会

industrial incorporated company make: film property 100% modulus 65kgf/cm<sup>2</sup> ) as a polyurethane resin for paints to ball mill with a capacity of 1.5 liter.

It is 0.5 part (it is 0.5% to resin solid content) about Apacider AK (made by Sangi Co., Ltd.) considering 450% of elongation, and 30% of solid contents as 350 parts and antibacteria agent, as a fungicide, it prepares 0.5 part (it is 0.5% to resin solid content), and 300 parts of methyl ethyl ketone (MEK), and treats Sanaizol 100 (made by San-Ai Oil Co., Ltd.) by 60 to 90 rpm of rotation numbers for 48 hours, it obtained 650g of polyurethane coatings.

Solid content of this polyurethane coating is 16%, and solution viscosities are 120cp(s) / 25 degrees C.

It applies this polyurethane coating to TPU (E590PNAT made from Miractran, Inc.) sheet (50\*50\*2 mm) and test-piece JIS3 number dumbbell which were formed beforehand by dipping, after air drying 30 minutes, it heat-processes for 10 minutes at 80 degrees C, it formed 15 - 40-micron coating film.

About test piece in which it formed coating film, it performed antimicrobial test, fungicidal test, and tension test.

The result is shown in Table 1.

[Antimicrobial test method]

Antimicrobial activity test method I of antibacterial treatment product

"Film contact printing"

According to (independence specification, reference standard, and the antibacterial treatment product testing method of inorganic antibacteria agent study group establishment,

制定の自主規格・基準及び抗菌加工製品試験方法)に従って試験を行った。すなわち、ブイヨン培地を滅菌精製水で500倍に希釈した培地に均一に分散させ、これを接種用菌液(0.5 ml中の生菌数は1.0~5.0×10<sup>5</sup>)とする。抗菌加工試験片(3個)及び無加工試験片(3個)を滅菌シャーレに入れ、その試験片(50×50×2 mm)表面に接種用菌液0.5 mlを接種し、その上に被覆フィルム(ストマッカー用ポリ袋滅菌検査パックから45×45 mmの大きさに切り取って使用)を被せて蓋をし、温度35±1°C、相対湿度90%以上の条件下で保存した。24時間保存した後、フィルムに付着している菌を洗い出し、この液1 ml中の生菌数を寒天平板培養法によって測定した。菌は、大腸菌(エスケリチアコリIFO 3972)、黄色ブドウ球菌(スタフィロコッカスオーレIFO 12732)である。

〔防かび試験方法〕 JIS Z 2911に従って試験を行った。防かび性の評価基準は次の通りである。

3 : 菌の発育が認められない	3: Growth of microbe is not observed.
2 : 菌糸の発育部分の面積が 1 / 3 以下	2: Area of growth part of hypha is below 1/3.
1 : 菌糸の発育部分の面積が 1	1: Area of growth part of hypha exceeds 1/3.

[The tension-test method]

／3を越える  
 [引張試験方法] J I S K 7  
 3 1 1に準拠して試験を行った。

Based on JIS K7311, it performed test.

**【0023】**

**実施例2**

実施例1において、アパサイダ一AK及びサンアイゾール100の量を樹脂固形分に対してそれぞれ1%とした以外は実施例1と同様にして実施した。その試験結果を表1に示す。

**[0023]**

**Example 2**

In Example 1, it implemented like Example 1 other than having each made quantity of Apacider AK and Sanaizol 100 into 1% to resin solid content.

The test result is shown in Table 1.

**【0024】**

**実施例3**

実施例1と同じ方法で、ポリウレタン塗料として、ニッポランN-5236（日本ポリウレタン工業株式会社製：フィルム特性が100%引張応力100kgf/cm<sup>2</sup>、伸び850%、樹脂固形分25%）を400部、酢酸エチル150部、トルエン100部、アパサイダーAK3部（樹脂固形分に対して3%）及びサンアイゾール100を3部（樹脂固形分に対し3%）にして実施した。その試験結果を表1に示す。

**[0024]**

**Example 3**

It is the same method as Example 1, as polyurethane coating, it makes Nippolan N-5236 into 400 parts, (Nippon-Polyurethane industrial incorporated company make : Film properties are 100% modulus 100 kgf/cm<sup>2</sup>, 850% elongation, and 25% solid contents.)

It makes ethyl acetate into 150 parts, it makes toluene into 100 parts, make Apacider AK into 3 parts (it is 3% to resin solid content). And make Sanaizol 100 into 3 parts (it is 3% to resin solid content), and implemented.

The test result is shown in Table 1.

**【0025】**

**実施例4**

実施例1において、防かび剤を使用せず、抗菌剤としてゼオミックAV10D（株式会社シナ

**[0025]**

**Example 4**

In Example 1, it did not use fungicide but implemented like Example 1 other than having used Zeomic AV 10D (Made by Shinanen

ネンゼオミック製) を樹脂固形分に対し0.5%用いた以外は実施例1と同様にして実施した。その試験結果を表1に示す。

Zeomic) 0.5% to resin solid content as antibacteria agent.  
The test result is shown in Table 1.

## 【0026】

## 実施例5

実施例1において、抗菌剤を使用せず、防かび剤としてプリベントールA3(バイエル製)を樹脂固形分に対し0.5%用いた以外は実施例1と同様にして実施した。その試験結果を表1に示す。

## [0026]

## Example 5

In Example 1, it did not use antibacteria agent but implemented like Example 1 other than having used Preventol A3 (made by Bayer) 0.5% to resin solid content as a fungicide.  
The test result is shown in Table 1.

## 【0027】

## 比較例1

E590PNAT100部、抗菌剤としてアパサイダーAK1.0部、防かび剤としてサンアイゾール100を1.0部ドライブレンドし、押出機を用いて混練しペレットを作製した。このペレットを用いて射出成形機でシート(50×50×2mm)及び試験片JIS3号ダンベルを作製し、この試験片について抗菌試験、防かび試験及び引張試験を行った。その試験結果を表1に示す。

## [0027]

## Comparative Example 1

100 parts of E590PNAT, they are 1.0 parts of Apacider AK as antibacteria agent, it makes 1.0-part dry blend of Sanaizol 100 as a fungicide, it mixed using extruder and produced pellet.  
It produces sheet (50\*50\*2 mm) and test-piece JIS3 number dumbbell with injection molding machine using this pellet, it performed antimicrobial test, fungicidal test, and tension test about this test piece.

The test result is shown in Table 1.

## 【0028】

## 比較例2

実施例1と同じ方法で、ポリウレタン塗料として、N-5232(日本ポリウレタン工業株式

## [0028]

## Comparative Example 2

It is the same method as Example 1, as polyurethane coating, n-5232 (Nippon-Polyurethane industrial incorporated

会社製：フィルム特性が 100% 引張応力 10 kgf/cm<sup>2</sup>、伸び 950%、固形分 40% (350 部、メチルエチルケトン 300 部、イソプロパノール 200 部、アパサイダー AK 1.4 部 (樹脂固形分に対し 1%)、サンアイゾール 100 を 1.4 部 (樹脂固形分に対し 1%) にして実施した。塗布した試験片は塗膜が弱く容易に TPU 成形物から剥れる状態であった。

company make : Film properties are 100% modulus 10 kgf/cm<sup>2</sup>, 950% of elongation, and 40% of solid contents. ) 350 parts, 300 parts methyl ethyl ketone, 200 parts isopropanol, 1.4 parts Apacider AK (it is 1% to resin solid content), it made Sanaizol 100 into 1.4 parts (it is 1% to resin solid content), and implemented it. Applied test piece was in state where coating film separates from TPU molding easily weakly.

【0029】

[0029]

【表 1】

[TABLE 1]

	実施例					比較例 1
	1	2	3	4	5	
抗菌試験 (生菌数)						
大腸菌	10以下	10以下	10以下	10以下	—	$1.2 \times 10^3$
黄色ブドウ球菌	10	10	10	10	—	$2.3 \times 10^4$
防かび試験	3	3	3	—	3	2
硬さ (HS)	90	90	90	90	90	90
伸び (%)	540	530	560	550	530	580
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	460	440	470	480	470	345

Example

Comparative Example 1

Antimicrobial test (viable count)

Escherichia coli  
 Staphylococcus aureus  
 10 or less  
 10 or less  
 10 or less  
 10 or less  
 Fungicidal test  
 Hardness (HS)  
 Elongation (%)  
 Tensile strength (kgf/cm<sup>2</sup>)

## 【0030】

## [0030]

## 【発明の効果】

以上説明した通り、本発明により初めて、抗菌、防かび性に優れ強度や伸びが高く柔軟性に富んだ被膜を設けたTPU成形物、特にTPU弹性成形物、及びその製造方法を提供することが可能となった。

## [ADVANTAGE OF THE INVENTION]

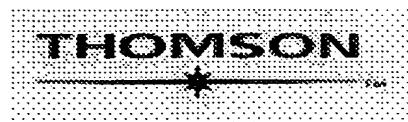
As having demonstrated above, this invention, for the first time, it excels in anti-microbe and anti-mold property, TPU molding with which strength and elongation provided coating film which was highly rich in flexibility, it is particularly TPU elastic molding, and it became possible to provide its manufacturing method.

## 【0031】

本発明の抗菌、防かび性ポリウレタン被膜が設けられたTPU成形物は、例えば高压ホース、医療用チューブ、油・空圧チューブ、散水用チューブ、消防ホースなどのチューブホース類、エアーマット、ダイヤフラム、キーボードシート、合成皮革、ライフジャケット、ウェットスーツなどのフィルム類、電力・

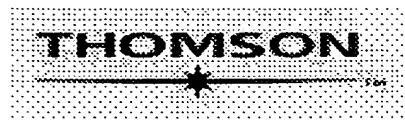
## [0031]

TPU molding with which anti-microbe and anti-mold property polyurethane coating film of this invention was provided, for example Films, such as tube hoses, such as high pressure hose, medical tubing, oil and air-pressure tube, tube for water sprinkling, and fire hose, air matte, diaphragm, keyboard sheet, synthetic leather, life jacket, and wet suit Electric wire and cables, such as electric power and telecommunication cable, computer wiring,



通信ケーブル、コンピュータ配線、自動車配線、各種カーリコードなどの電線・ケーブル類、各種ロープ類、各種駆動ベルト類、スリップ止めなど各種異型押出成形品、また、射出成形関係では、ボールジョイント、ダストカバー、ペダルストッパー、ドアロックストライカー、ブッシュ、スプリングカバー、軸受け、防振部品などの自動車部品、各種ギヤ、シール・パッキン、コネクター、ラバースクリーン、印字ドラムなどの機械部品、スポーツシューズのソール及びポイント、婦人靴トップリフトなどの靴関連部品、ローラー、キャスター、グリップ、スノーチーン、などに有効に使用することができる。

automobile wiring, and various curl cords  
Various heterologous extrusion molding, such as various cordages, various driving belts, and slip setting, moreover, by injection-moulding relationship  
Autoparts, such as ball joint, dust cover, pedal stopper, door-lock striker, bush, spring housing, bearing, and vibration-proof components, machine parts, such as various gears, sealing packing, connector, rubber screen, and print drum, shoes associated parts, such as sole of sports shoes and point, and woman shoes top lift, it can use it for roller, caster, grip, chains, etc. effectively.



## THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

"www.THOMSONDERWENT.COM" (English)

"www.thomsonscientific.jp" (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

**(19)【発行国】**  
日本国特許庁 (JP)

**(19)[ISSUING COUNTRY]**  
Japan Patent Office (JP)

**(12)【公報種別】**  
公開特許公報 (A)

**(12)[GAZETTE CATEGORY]**  
Laid-open Kokai Patent (A)

**(11)【公開番号】**  
特開平 9-2537

**(11)[KOKAI NUMBER]**  
Unexamined Japanese Patent Heisei 9-2537

**(43)【公開日】**  
平成9年(1997)1月7日

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**  
January 7, Heisei 9 (1997. 1.7)

**(54)【発明の名称】**  
抗菌性を有する収納容器

**(54)[TITLE OF THE INVENTION]**  
Storage container which has antimicrobial property

**(51)【国際特許分類第6版】**  
B65D 81/28

**(51)[IPC INT. CL. 6]**

B65D 81/28

6/24

6/24

65/42

65/42

C08K 5/36

C08K 5/36

C08L 23/10 KFD

C08L 23/10 KFD

**[FI]**  
B65D 81/28 C  
6/24 Z  
65/42 A

**[FI]**  
B65D 81/28 C  
6/24 Z  
65/42 A

C08K 5/36  
C08L 23/10 KFD

C08K 5/36  
C08L 23/10 KFD

**【審査請求】** 未請求

**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No

【請求項の数】 4

[NUMBER OF CLAIMS] 4

【出願形態】 FD

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 4

[NUMBER OF PAGES] 4

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平 7-180556

Japanese Patent Application Heisei 7-180556

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成7年(1995)6月26日

June 26, Heisei 7 (1995. 6.26)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

392020266

392020266

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

関東プラスチック工業株式会社

Kanto plastic industry KK

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

群馬県高崎市八幡町369番地

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

大橋 和男

Ohashi, Kazuo

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

群馬県高崎市八幡町369番地 関

東プラスチック工業株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

福嶋 優

Fukushima, Masaru

## 【住所又は居所】

群馬県高崎市八幡町369番地 関  
東プラスチック工業株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (74)【代理人】

## (74)[AGENT]

## 【弁理士】

## [PATENT ATTORNEY]

## 【氏名又は名称】

秋元 輝雄

## [NAME OR APPELLATION]

Akimoto, Teruo

## (57)【要約】

## (57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

## 【目的】

抗菌剤を添加した樹脂により収納容器を形成するものでありながら抗菌剤の使用量が少なく済み、また衛生的で安全性の高い新たな構成の食品または食器類の収納容器を提供する。

## [PURPOSE]

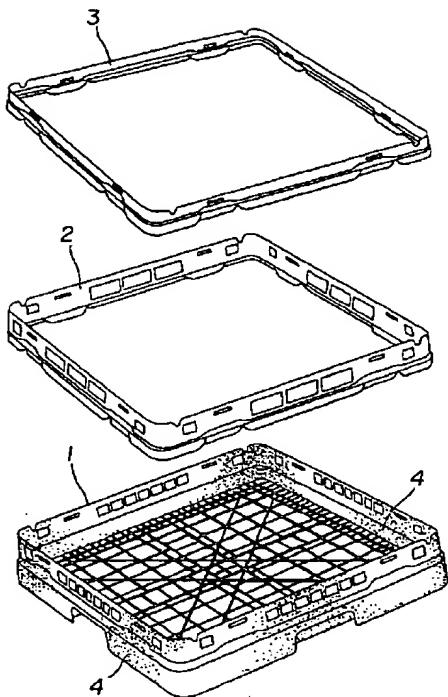
While it is what forms a storage container with the resin which added the anti-microbial agent, there can be little usage-amount of an anti-microbial agent, moreover, the foodstuffs of a hygienic and highly safe new structure or the storage container of a tableware is provided.

## 【構成】

食品または食器類を受ける底部材1と、その底部材1の開口周縁に嵌合または嵌着されて所要の食品または食器類の収納容器を形成する囲い部材2とからなる。底部材1及び囲い部材2を樹脂により形成する。底部材1を抗菌剤4を添加した樹脂により形成する。

## [CONSTITUTION]

It consists of a bottom member 1 which receives foodstuffs or a tableware, and an enclosure member 2 which is fitted or inserted into the opening circumference of the bottom member 1, and forms the storage container of required foodstuffs or a tableware. A bottom member 1 and the enclosure member 2 are formed with a resin. A bottom member 1 is formed with the resin which added the anti-microbial agent 4.



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

食品または食器類を受ける底部材と、その底部材の開口周縁に嵌合または嵌着されて所要の食品または食器類の収納容器を形成する囲い部材とからなり、前記底部材及び囲い部材を樹脂により形成するとともに、底部材を抗菌剤を添加した樹脂により形成してなることを特徴とする抗菌性を有する収納容器。

## 【CLAIMS】

## 【CLAIM 1】

A storage container which has the antimicrobial property, which consists of the bottom member which receives foodstuffs or a tableware, and the enclosure member which is fitted or inserted into the opening circumference of the bottom member, and forms the storage container of required foodstuffs or a tableware. And while forming said bottom member and an enclosure member with a resin, a bottom member is formed with the resin which added the anti-microbial agent.

## 【請求項2】

前記底部材を形成する樹脂の抗菌剤の配合量は樹脂量に対して0.

## 【CLAIM 2】

A storage container which has the antimicrobial property of Claim 1, in which the

5～2.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の抗菌性を有する収納容器。

compounding quantity of the anti-microbial agent of the resin which forms said bottom member is 0.5 to 2.0 weight% with respect to a resin amount.

**【請求項3】**

前記抗菌剤は底部材の外底面または内底面或いはその両面にのみ添加されていることを特徴とする請求項1または2記載の抗菌性を有する収納容器。

**[CLAIM 3]**

A storage container which has the antimicrobial property of Claim 1 or 2, in which the said anti-microbial agent is added only to the outer bottom face of a bottom member, an inner bottom face, or its both surfaces.

**【請求項4】**

前記抗菌剤は銀と亜鉛のうち、少なくとも銀を担持したリン酸ジルコニウムであることを特徴とする請求項1または2或いは3記載の抗菌性を有する収納容器。

**[CLAIM 4]**

A said anti-microbial agent is the zirconium phosphate which carried silver at least among silver and zinc. The storage container which has Claim 1 or 2 characterized by the above-mentioned, or the antimicrobial property of 3.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]**

**[0001]**

**[0001]**

**【産業上の利用分野】**

本発明は給食や食堂などで採用されている食品または食器類の収納容器に関するものである。

**[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention is related to the storage container of the foodstuffs employed in supply of food, a dining-room, etc., or a tableware.

**[0002]**

**[0002]**

**【従来の技術】**

多数の生麺の束や給食用のパン等の食品を収納して置く容器、或いは

**[PRIOR ART]**

About the storage container of tableware, such as a container which stores the

茶碗、コップ、皿などを収納するコンテナーやラック、はし立て等の食器類の収納容器については、衛生上の点から細菌類やカビの増殖を防止できる状態にあることが望まれている。

container which stores and puts foodstuffs, such as bundle of many raw noodles, and a bread for supply of food, or a teacup, a cup, a plate, etc., a rack, and a chopstick holder, to exist in the state which can prevent the proliferation of a bacteria or mold from a sanitary point is desired.

**[0003]**

高温多湿の夏期に、厨房の隅や湿気の多い物置き等に空のコンテナーやラック、はし立てなどの収納容器を長く置いておくと、床やテーブルに接している容器底部の下側周縁や裏面が変色している場合が多く見受けられる。また水を浴び易い場所ではぬるみも生ずる。これはカビや細菌類の増殖によるもので、特定の洗剤により使用時に容易に洗浄や殺菌をすることができるが、底面が格子状のコンテナーやラックでは格子の隅々に生じた汚染までをも奇麗に洗い落とすには時間と労力を要し、このため洗浄作業がおろそかになる事が多い。また収納容器の保管管理によっては大腸菌などの細菌が増殖することすらもある。

**[0003]**

When storage containers, such as an empty container, and a rack, a chopstick holder, are put on the corner of a kitchen, the moist lumber room, etc. for a long time in the hot humid summer, many cases where the bottom circumference and the reverse side of a container bottom part which are in contact with the floor or the table are color-changing as can be seen. Moreover, warmth is also produced in the place which is easy to bathe. This is the basis on the proliferation of mold or a bacteria. Washing and sterilization can be easily carried out with a specific detergent at the time of use. However, with a container and a rack with a lattice-shaped bottom face, time and a labor are required for washing out finely the contamination produced in all the corners of a lattice, for this reason, washing operation is neglected in many cases. Moreover, depending on maintenance management of a storage container, there exist bacteria, such as E. coli, even proliferation of them.

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】  
 このような課題の解決として、合成樹脂製の食器類に採用されている抗菌剤の添加が考えられる。しかしながら、抗菌剤は高価であるからラック等の大型の収納容器に採用することは製造コストの点で問題があり、また抗菌作用は容器の表層のみに生じ、内部に埋もれた抗菌剤は何等作用を呈することはないので使用量に対する効率が低く、無駄が多いという課題をも有する。

## 【0004】

## [PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

As such a problem to be solved, the addition of the anti-microbial agent employed as the synthetic resin-made tableware can be considered. However, since an anti-microbial agent is expensive, employing it as large sized storage containers, such as a rack, has a problem at the point of a manufacturing cost. Moreover, an antimicrobial effect is produced only on the surface layer of a container, and it also has the task that its efficiency with respect to the usage-amount is low since the anti-microbial agent buried in the inside does not exhibit an effect at all, and there is much wastefulness.

## 【0005】

さらにまた、従来の抗菌剤には有機系のものと抗菌性ゼオライト等の無機系のものとがあるが、食器類では毒性や刺激性がなく安全性が高いものであること、十分にしてかつ持続性のある抗菌力を有すること、成形時に変色や分解を起こさず、透明な成形品にあってはその透明度合いが損なわれないようにするこが要求されており、このような条件から前記有機系防カビ剤や抗菌性ゼオライトを使用するには以下の不都合があつた。

## 【0005】

Furthermore, there exist a thing of an organic type and a thing of inorganic type, such as an antimicrobial zeolite, in the conventional anti-microbial agent. However, it is the thing with high safety in which neither toxicity nor stimulation is at a tableware, it is made enough and has the existing sustainable antimicrobial activity. Neither color-change nor degradation is generated to a molding time, but if it exists in a transparent molded product, it is required that the transparent degree should be made not to impair, in order to use said organic-type antifungal agent and an antimicrobial zeolite from such conditions, there existed the following problems.

## 【0006】

例えば、前記抗菌性ゼオライトは安全性が高く広範囲の細菌に対して抗菌力を有するものであるが、この抗菌剤を樹脂に練り込むと抗菌成分である銀イオンが樹脂側に遊離し、その銀イオンに起因する樹脂の変色、劣化が生じ易い。特に配合の度合いを高くすると、光によって変色が起こり商品価値を著しく低下させ、また含有Naの遊離による樹脂の劣化も生じるという問題がある。加えて有機系の抗菌剤は溶出ないし気化して機能を発揮するものなので食品衛生法上、食品用途に使用し難く、また防腐剤であるパラオキシ安息香酸エステル類やプロピオン酸塩類は、安全性が高いものの抗菌性が低いものである。

## 【0006】

For example, said antimicrobial zeolite becomes like this. Safety is high, it has antimicrobial activity with respect to wide range bacteria. When this anti-microbial agent is kneaded in a resin, the silver ion which is an antimicrobial component will release on the resin side, it is easy to produce color-change of the resin resulting from the silver ion, and deterioration. When the degree of a blending is raised in particular, color-change takes place and a commercial value is made to reduce remarkably by light. Moreover, there exists a problem of also producing deterioration of the resin by Na-containing release. In addition, since the anti-microbial agent of an organic type is eluted or vaporized and exhibits a function, it is hard to use it for a foodstuffs use on the Food Sanitation Law, and although p-hydroxybenzoate esters and the propionic acid salts which are antiseptic have high safety, they are things with low antimicrobial property.

## 【0007】

本発明の目的は、抗菌剤を添加した樹脂により収納容器を形成するものでありながら抗菌剤の使用量が少なく済み、また長期にわたり抗菌性を維持できるとともに抗菌剤による変色も防止でき、これまでよりも衛生的で安全性の高い新たな構成の食品または食器類の収納容器を提供することにある。

## 【0007】

While the objective of the invention forms a storage container with the resin which added the anti-microbial agent, there may be little usage-amount of an anti-microbial agent, moreover, while being able to maintain antimicrobial property over long period, the color-change by an anti-microbial agent can also be prevented, it is providing the foodstuffs of a new structure more hygienic

than before and highly safe, or the storage container of a tableware.

## [0008]

## 【課題を解決するための手段】

前記目的による本発明は、食品または食器類を受ける底部材と、その底部材の開口周縁に嵌合または嵌着されて所要の食品または食器類の収納容器を形成する囲い部材とかなり、前記底部材及び囲い部材を樹脂により形成するとともに、底部材を抗菌剤を添加した樹脂により形成してなる、というものである。

## [0008]

## [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

This invention for said objective becomes like this. It consists of the bottom member which receives foodstuffs or a tableware, and the enclosure member which is fitted or inserted into the opening circumference of the bottom member, and forms the storage container of required foodstuffs or a tableware. And while forming said bottom member and an enclosure member with a resin, a bottom member is formed with the resin which added the anti-microbial agent.

## [0009]

前記底部材を形成する樹脂の抗菌剤の配合量は、樹脂量に対して0.5～2.0重量%の範囲が好ましく、樹脂との混練或いは底部材の外表面層または内表面層或いはその両方におけるのみ添加して抗菌効率の向上を図ることが好ましい。また前記抗菌剤は銀と亜鉛のうち、少なくとも銀を担持したリン酸ジルコニウムであることが好ましい。

## [0009]

The compounding quantity of the anti-microbial agent of the resin which forms said bottom member has 0.5 to 2.0 weight% of a preferable range with respect to a resin amount, it is preferable to add only to kneading with a resin, the outer-surface layer of a bottom member, inside surface layer, or both, and to aim at the improvement of antimicrobial efficiency. Moreover, it is preferable that said anti-microbial agent is the zirconium phosphate which carried silver at least among silver and zinc.

## [0010]

この抗菌剤は、リン酸ジルコニウムに対する銀や亜鉛の結合が強く、樹脂に練り込んで銀イオンや亜鉛イ

## [0010]

Although this anti-microbial agent has strong silver and zinc bonding with respect to a zirconium phosphate and they knead it in a

オンが遊離し難くなる。このために樹脂に変色や劣化が起こらず、また樹脂自体が透明なものであっても、その透明性が損なわれることもない。

resin, a silver ion and a zinc ion become difficult to release. For this reason, neither color-change nor deterioration takes place to a resin, and that transparency is not impaired even if resin itself is transparent.

### [0011]

収納容器の形成に用いられる樹脂は特定なものに制限されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエスチルエラストマー等の熱可塑性樹脂を通常の成形方法を採用して形成することができる。

### [0011]

The resin used for formation of a storage container is not limited by the specific thing, but can employ a usual molding method and can form thermoplastic resins, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS resin, polyvinyl chloride, polyamide, polyester, polyvinyl alcohol, polycarbonate, polyacetal, acrylic resin, fluororesin, polyurethane elastomer, and polyester elastomer.

### [0012]

また本発明における収納容器の底部材とは、食器用のラックのように複数の部材の組立てにより単一の容器を形成するものにあっては最下位の部材を云い、はし立てのように单一の形態をなす容器であっても、底部と胴部とを別々に形成して後に一体か可能なものにあっては底部を云う。これ以外にも底部の分離成形が可能な形態を有するものであれば本願発明を適用し得ることは云うまでもない。

### [0012]

Moreover, it becomes the bottom member of the storage container in this invention like this. The lowest member is mentioned if it exists in some which form a single container according to the assembly of multiple members like the rack for tableware, even if it is the container which comprises a single form like a chopstick holder, after forming a bottom part and a trunk separately, if it exists in some which can do whether it is integral, a bottom part is said. If it has the form which can do separation molding of a bottom part besides this, it cannot be overemphasized that this invention can be applied.

[0013]

[0013]

## 【実施例】

図1及び図2は、多数個の茶碗を伏せ入れてレストラン、社員食堂等のテーブルに置く組立式の合成樹脂製ラックを示すもので、底面を格子状に形成した底部材1と、その底部材1の開口周縁に嵌合した枠状の囲い部材2と、その囲い部材2に嵌合した縁部材3とから单一のラックを構成しており、深さの調整は囲い部材2の数を増すことにより対応できるようになっている。

## [EXAMPLES]

FIG.1 and FIG.2 shows the synthetic resin-made rack of an assembly-type which turns down many teacups and is put on tables, such as a restaurant and a company cafeteria, and the single rack is comprised from the bottom member 1 which formed the bottom face in a lattice shape, the frame-like enclosure member 2 fitted into the opening circumference of the bottom member 1, and the edge member 3 fitted into the enclosure member 2, adjustment of the depth is arranged so that it can correspond by increasing the number of the enclosure member 2.

[0014]

[0014]

図3は、多数本のはしを縦に入れてテーブル等の上に置くはし立てで、開口縁の内周に雄ねじを有する底部材11と、下部外周に前記雄ねじと螺合する雌ねじを有する円筒状の囲い部材12とを、互いのねじを螺合して单一のはし立てに構成したものからなる。

FIG. 3 is the chopstick holder which puts a multiple end perpendicularly and is put on a table etc., and becomes the bottom member 11 which has a male screw in the internal circumference of an opening edge, and a lower periphery from what screwed together the mutual screw and comprised it to the single chopstick holder about said male screw and the enclosure member 12 of the cylindrical shape which has the female screw to screw together.

[0015]

[0015]

前記ラック及びはし立てのいずれも、各部材は同一樹脂により成形されるが、底部材1, 11を形成する樹脂には所要量の抗菌剤4, 14が混

Each member is molded with the same resin both said rack and end length. However, to the resin which forms bottom-member 1,11, anti-microbial-agent 4, 14 of a required

練してあり、この抗菌剤4, 14によりカビや細菌類の繁殖を防止している。この抗菌剤4, 14の使用量を低減するには、抗菌剤を樹脂に混練せずに、成形金型のキャビティ面に抗菌剤をスプレー等を用いて塗布し、そのキャビティに樹脂を射出充填して底部材1を成形すると同時に、底部材1の表面層にキャビティ面の抗菌剤4, 14を取り込んで、底部材1の外底面または内底面或いはその両面にのみ添加するのがよく、この場合でも抗菌作用は底部材1, 11の表面層のみに生ずるので、混練した場合との比較において、抗菌性が低下することではなく、むしろ内部に埋め込まれる抗菌剤4, 14の量が減少するので無駄が少くなり、場合によっては同量でも抗菌性が向上する。

quantity is kneaded. The reproduction of mold or a bacteria is prevented by this anti-microbial-agent 4, 14. In order to decrease the usage-amount of this anti-microbial-agent 4, 14, without kneading an anti-microbial agent to a resin, spray etc. is used for the cavity surface of a metal mold, and an anti-microbial agent is applied to it, anti-microbial-agent 4, 14 of a cavity surface is taken in to the surface layer of a bottom member 1 at the same time it carries out injection filling of the resin at the cavity and molds a bottom member 1, it is good to add only to the outer bottom face of a bottom member 1, an inner bottom face, or its both surfaces, even in this case, an antimicrobial effect is produced only in the surface layer of bottom-member 1,11, therefore in the comparison with the case where it kneads, since the amount of anti-microbial-agent 4, 14 which antimicrobial property does not reduce and is embedded inside rather decreases, wastefulness decreases, depending on the case, even when it is same amount, antimicrobial property improves.

#### 【0016】

抗菌剤1%を混練した樹脂による底部材1を備える前記ラックと、無抗菌剤の通常のラックとを風呂場に置き、3週間後にチェックしたところ、通常のラックの底部格子部分にカビの繁殖が認められた。

#### 【0016】

The reproduction of mold was recognized by the bottom-part lattice part of a usual rack, when said rack equipped with the bottom member 1 by the resin which kneaded 1 % of anti-microbial agents, and the usual rack of a non-anti-microbial agent were put on the bathroom and having been checked three weeks afterward.

## 【0017】

さらに、抗菌剤4, 14の配合率を変えて、テストピースにより抗菌性を評価したところ、抗菌剤4, 14の配合率が0.3%より少ないと抗菌効果が現れず、2.0%以上での抗菌効果は1%と同じであることも判明した。このことから抗菌剤4, 14の配合量は、樹脂量に対して0.5~2.0重量%が好ましい。

## 【0017】

Furthermore, the blending ratio of anti-microbial-agent 4, 14 is changed, the place which evaluated antimicrobial property by the test piece, when there are few blending ratios of anti-microbial-agent 4, 14 than 0.3 %, an antimicrobial effect will not show up, it became clear that a 2.0 % or more antimicrobial effect is also the same as 1 %. As for the compounding quantity of this to anti-microbial-agent 4, 14, 0.5 to 2.0 weight% is preferable with respect to a resin amount.

## 【0018】

下記表は抗菌剤の配合による抗菌効果を示すものである。

## 【0018】

The following table shows the antimicrobial effect by the blending of an anti-microbial agent.

【表1】

[TABLE 1]

	配 合		24時間後の生菌数	
	底部材成形樹脂 ポリプロピレン	抗菌剤	1回目初期菌数 $8.2 \times 10^4$	2回目初期菌数 $6.4 \times 10^4$
試料1	100 部	0 部	$7.1 \times 10^4$	$4.3 \times 10^4$
試料2	9.9.7	AG-300 0.3	$2.0 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$
試料3	9.9.3	AG-300 0.7	$1.5 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$
試料4	9.9.0	AG-300 1	$<10^2$	$<10^2$

	Blending		Viable count 24 hours after	
	Bottom-member molding resin polypropylene	Anti-microbial agent	Number of 1st time initial-stage microbes	Number of 2nd time initial-stage microbes
Sample 1	100 parts	0 parts		
Sample 2				
Sample 3				
Sample 4				

## 【0019】

注1 ポリプロピレンはユニオンポリマー株式会社製105uc

抗菌剤は東亜合成株式会社製ノバロンAG-300

注2 サンプル表面(3cm×3cm)に大腸菌液を接種した後、27℃で24時間保存後の生菌数を測定した。

## 【0019】

Notes 1 Polypropylene is 105uc by Union polymer K.K.

Anti-microbial agent is product Novaron AG-made by Toagosei K.K 300.

Notes 2 After inoculating E. coli liquid to a sample surface (3 cm \* 3 cm), viable count after a 24-hour preservation was measured at 27 degrees C.

## 【0020】

## 【発明の効果】

本発明は上述のように、カビや細菌類が最も繁殖し易い収納容器の底部材のみを、抗菌剤を添加した樹脂により形成して、収納容器における抗菌性の向上をなしたので、底部材より上の囲い部材を抗菌化しなくともカビや細菌類の繁殖を防止でき、また収容容器がラックやコンテナーなどであっても抗菌剤の添加量が少なく済み、抗菌剤に要するコストが節減されることから、これまで製造コストの面から控えられていたラックなどの食品または食器類の収納容器にも抗菌剤の適用が可能となる。

## 【0020】

## [ADVANTAGE OF THE INVENTION]

This invention is as mentioned above, only the bottom member of the storage container in which mold and a bacteria breed most easily, it forms with the resin which added the anti-microbial agent, the antimicrobial improvement in a storage container was comprised, therefore even if it does not carry out the antibacterial treatment of the enclosure member above a bottom member, a reproduction of mold or a bacteria can be prevented, moreover, even if hold containers are a rack, a container, etc., there can be few additional amounts of an anti-microbial agent, because of the cost which an anti-microbial agent requires being reduced, due to the situation of a former manufacturing cost, the application of an anti-microbial agent is attained also at the storage container of foodstuffs, such as a rack, or a tableware currently refrained from implementation.

## 【0021】

また抗菌剤として樹脂に添加した際の銀イオンや亜鉛イオンの遊離が少ない、銀と亜鉛のうち少なくとも銀を担持したリン酸ジルコニアムを採用したので、樹脂の変色、劣化が生じ難く、衛生的で安全性の高い食品または食器類の収納容器がえられるなどの特長を有する。

## 【0021】

Moreover, release of the silver ion at the time of adding to a resin as an anti-microbial agent or a zinc ion employed the zirconium phosphate which carried silver at least among few amounts of silver and zinc, therefore color-change of resin and deterioration do not arise, the storage container of hygienic and highly safe foodstuffs or a tableware is obtained, it has the features, such as these.

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る抗菌性を有する収納容器一実施例であるラックの分解斜視図である。

## [BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

## [FIG. 1]

It is the exploded perspective view of the rack which is storage-container 1 Example which has the antimicrobial property based on this invention.

## 【図2】

同上の縦断正面図である。

## [FIG. 2]

It is a vertical front view same as the above.

## 【図3】

同じくはし立ての縦断正面図である。

## [FIG. 3]

Similarly it is the vertical front view of a chopstick holder.

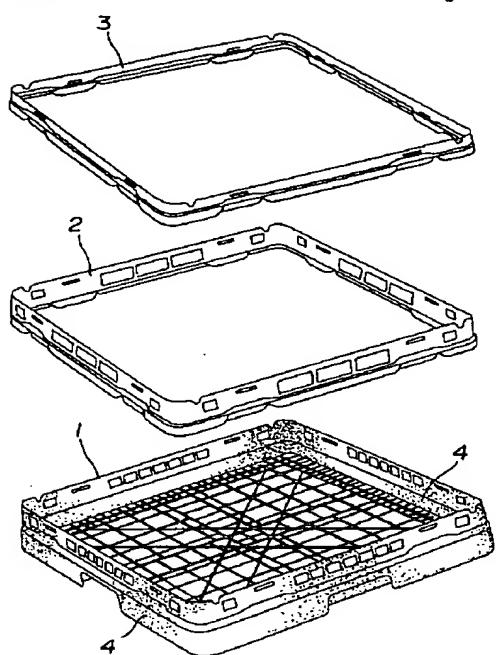
## 【符号の説明】

- 1 ラックの底部材
- 2 ラックの囲い部材
- 3 ラックの縁部材
- 4 抗菌剤
- 11 はし立ての底部材
- 12 はし立ての囲い部材
- 14 抗菌剤

## [DESCRIPTION OF SYMBOLS]

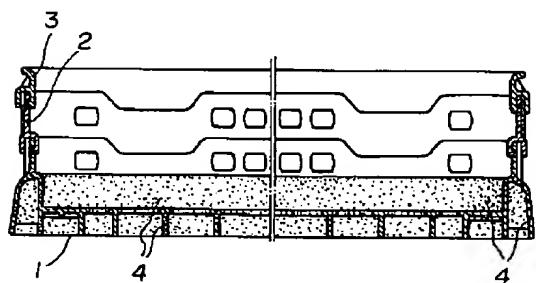
- 1 Bottom member of rack
- 2 Enclosure member of rack
- 3 Edge member of rack
- 4 Anti-microbial agent
- 11 Bottom member of chopstick holder
- 12 Enclosure member of chopstick holder
- 14 Anti-microbial agent

【図1】



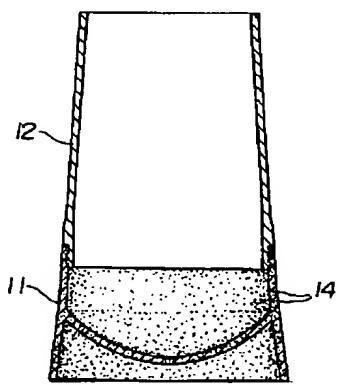
[FIG. 1]

【図2】



[FIG. 2]

【図3】



[FIG. 3]

## **THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS**

*Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

"www.THOMSONDERWENT.COM" (English)

"www.thomsonscientific.jp" (Japanese)